

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-102033

(43)Date of publication of application : 19.04.1989

(51)Int.Cl.

C07B 63/02
B01J 41/04
C02F 1/42
C07C 51/47
C07C 55/14
C07C 59/01
C07C 99/12
C07C101/12

(21)Application number : 62-259999

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1987

(72)Inventor : MATSUDA KIMIAKI

(54) REMOVAL OF ORGANIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To precipitate crystal of an organic acid, by bringing a solution comprising an organic acid containing plural acidic groups into contact with a basic ion exchange resin to adsorb the organic acid, eluting the adsorbed organic acid by using an eluent at high temperature and then treating the eluate containing the organic acid at low temperature.

CONSTITUTION: A solution comprising an organic acid containing plural acidic groups in the molecule is brought into contact with a basic ion exchange resin (ion exchange resin containing preferably polyalkylene polyamino group) to adsorb the organic acid, which is eluted by using an eluent (e.g. aqueous solution of mineral acid) at 40W90° C, the eluate containing the organic acid is treated at 0W30° C to crystallize crystal of the organic acid. The solution after removal of the crystal of the organic acid is partially or wholly reused as the eluent. Adipic acid contained in water prepared as by-product in the process of production of cyclohexanone by oxidation of cyclohexane may be cited as the organic acid. This method required only a short time by simple facilities and method and is economic.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平1-102033

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成1年(1989)4月19日

C 07 B 63/02
B 01 J 41/04
C 02 F 1/42
C 07 C 51/47
55/14
59/01
99/12
101/12

CDV

A-7457-4H
Z-8017-4G
D-6816-4D
8318-4H
7457-4H
8318-4H

7451-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 有機酸の回収方法

⑱ 特 願 昭62-259999

⑲ 出 願 昭62(1987)10月15日

⑳ 発 明 者 松 田 公 昭 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
㉒ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

有機酸の回収方法

2. 特許請求の範囲

1 次の(a)~(c)からなる有機酸の回収方法。

(a) 分子内に複数の酸性基を有する有機酸を含有する溶液と塩基性イオン交換樹脂とを接触処理し、該有機酸を塩基性イオン交換樹脂に吸着させる工程。

(b) 前記塩基性イオン交換樹脂に吸着した有機酸を溶離剤にて高温で溶離する工程。

(c) 前記溶離した有機酸を含む溶離液を低温で該有機酸の結晶を析出させて該結晶を分離回収する工程。

2 酸性基がカルボキシル基である特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

3 溶離剤が塩酸の水溶液である特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

4 溶離温度が40~90℃である特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

5 有機酸の結晶を析出させる溶離液の温度が0~30℃である特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

6 溶離液から有機酸の結晶を分離した後の液の全部または一部を溶離剤として用いる特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

7 有機酸がシクロヘキサンの酸化によりシクロヘキサノンを経由する工程の副生水中に含まれるアジピン酸である特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

8 塩基性イオン交換樹脂がポリアルキレンポリアミノ基を有するイオン交換樹脂である特許請求の範囲第1項記載の有機酸の回収方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機酸の回収方法に関する。

さらに詳しくは、分子内に複数の酸性基を有する有機酸を含有する溶液から塩基性イオン交換樹脂を用いて該有機酸を回収する方法に関する。

(従来の技術)

有機酸の製造等における有機酸を含有する溶液から有機酸を回収する方法としては、塩酸、酢酸、プロピオン酸等の一部の有機酸を除いて有機酸の蒸気圧は小さいので、一般には、①溶液から溶媒により抽出し、次いで溶媒を留去する抽出法、②溶解度差を利用した晶析法、③有機酸のエステル化後、蒸留または分液回収し、次いでエステルを加水分解した後、有機酸を晶析法等で回収するエステル化法等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の抽出法やエステル化法は非常に複雑な方法であり、回収に時間がかかり、また多大なエネルギーや多数の処理装置を必要とするので運転経費や建設費が高くなる等の欠点を有している。また晶析法は晶析時の溶解成分の有機酸の損失、およびそれとともなる廃水処理費用が高くなる等の欠点がある。

かかる事情に鑑み、本発明者らは有機酸の製

造とは、塩基性イオン交換樹脂と塩を形成することができ、溶媒後の溶媒液から有機酸を結晶で回収することができるものであれば特に限定されるものではない。このような有機酸としては、例えば次のものが挙げられる。

(1) シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シトラコン酸、メサゴン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、トリオキシグルタル酸、オキシグルタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸等の脂肪族、芳香族または複素環のポリカルボン酸、(2) エチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸等のポリアミノポリカルボン酸、(3) 4, 4'-カルボニルジイミノビスベンゼンスルホン酸、2, 2'-カルボニルジイミノビスベンゼンスルホン酸等のポリスルホン酸。

本発明に用いられる塩基性イオン交換樹脂は、

造等における有機酸を含有する溶液から有機酸を効率良く分離回収する方法を見出すべく鋭意検討した結果、分子内に複数の酸性基を有する有機酸は塩基性イオン交換樹脂に良く吸着し、吸着した有機酸は溶媒により容易に溶離し、さらに有機酸を溶媒液より容易に分離回収できることを見出し、本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、次の(a)~(d)からなる有機酸の回収方法である。

- (a) 分子内に複数の酸性基を有する有機酸を含有する溶液と塩基性イオン交換樹脂とを接触処理し、該有機酸を塩基性イオン交換樹脂に吸着させる工程。
- (b) 前記塩基性イオン交換樹脂に吸着した有機酸を溶媒液にて高温で溶離する工程。
- (c) 前記溶離した有機酸を含む溶媒液を低温で該有機酸の結晶を析出させて該結晶を分離回収する工程。

本発明の分子内に複数の酸性基を有する有機

酸分子中に1~4個のアミノ基を有する樹脂であれば特に限定されるものではない。このようなアミノ基を有する樹脂としては、例えば次のものが挙げられる。

- (1) スミカイオン®KA-800、スミカイオン®KA-850、スミカイオン®KA-890(以上、住友化学工業製)、ダイヤイオン®WA20、ダイヤイオン®WA10、ダイヤイオン®CR-20(以上、三菱化成工業製)、アンバーライト®IR-4B、アンバーライト®IR-45(以上、ローム・アンド・ハース社製)等のポリアルキレンポリアミノ基を有するイオン交換樹脂。
- (2) デュオライト®A-101D、デュオライト®A-161(以上、ダイヤモンド・シャムロック社製)、ダイヤイオン®SA10A、ダイヤイオン®SA20A、ダイヤイオン®PA304、ダイヤイオン®PA404(以上、三菱化成工業製)、アンバーライト®IRA-400、アンバーライト®IRA-410、ア

ンバーライト®IRA-93(以上、ローム・アンド・ハース社製)等の4級アミノ基を有するイオン交換樹脂。

(3) デュオライト®A-365、デュオライト®A-368、デュオライト®A-7、デュオライト®S-587(以上、ダイヤモンド・シヤムロック社製)等の1、2または3級のアミノ基を有するイオン交換樹脂。

なかでも、ポリアルキレンポリアミノ基を有する塩基性イオン交換樹脂が有機酸の分離精製の効果が高く、好ましく用いられる。ポリアルキレンポリアミノ基を有する塩基性イオン交換樹脂は前記脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸またはポリアミノポリカルボン酸と類も安定な塩を形成し、無機塩等の共存下でも効率良く吸着する。

本発明の有機酸を含有する溶液を塩基性イオン交換樹脂と接触させて有機酸を塩基性イオン交換樹脂に吸着させる工程(以下、吸着工程と称する。)は、一般には常温以上、好ましくは

洗浄した後に、塩基性イオン交換樹脂に吸着した有機酸を溶離剤にて溶離する工程(以下、溶離工程と称する。)に付される。

この溶離工程における溶離剤としては、塩基性イオン交換樹脂に吸着した有機酸を溶離し、次の工程において溶離液から有機酸を結晶分離出来るものであれば特に制限されないが、一般には塩酸、塩酸、硝酸、炭酸等の硫酸水溶液が用いられる。溶離剤として用いられる該硫酸溶液の濃度は約0.1規定以上、好ましくは0.5~4規定の水溶液が用いられる。濃度が約0.1規定未満の場合には有機酸の溶離性が悪く、大量の溶離液を用いる必要があり、次の工程において溶離液から有機酸を分離するのが難しくなるので好ましくない。

溶離剤は吸着工程および次の分離工程において有機酸の分離に支えない限り有機溶媒を含んでいてもよい。

溶離剤の使用量は特に制限されるものではなく、溶離剤の種類、濃度、塩基性イオン交換樹

40~90での温度において行われる。

上記イオン交換樹脂と有機酸を含有する溶液との接触は特に制限されるものではなく、適宜条件を設定して行えばよい。例えば、接触方法は有機酸を含有する溶液中へ塩基性イオン交換樹脂を浸漬する方法、塩基性イオン交換樹脂を充填した塔中へ有機酸を含有する溶液を通す方法等が一般に採用される。処理操作が容易であることから塩基性イオン交換樹脂を充填した塔中へ有機酸を含有する溶液を通す方法が好ましく用いられる。

吸着剤の使用量は処理対象とする有機酸を含有する溶液中の有機酸濃度、用いる塩基性イオン交換樹脂の種類等によっても変わり、それぞれの条件に応じて適宜設定されるが、一般には塩基性イオン交換樹脂1容量部当り、有機酸を含有する溶液を約1~500容量部の割合で用いられる。

かくして有機酸を吸着せしめた塩基性イオン交換樹脂はそのまま、または必要に応じて水で

刷の種類、吸着された有機酸の種類、量等によって変わり、これは適宜予備実験を行うことによって設定することができる。

有機酸を吸着した塩基性イオン交換樹脂と溶離剤の接触温度は特に制限されるものではなく、低い温度でも溶離は可能であるが、温度が低いと有機酸の溶解度以上に有機酸が溶離した時に溶離液中に有機酸がイオン交換樹脂中に析出するなどして好ましくない。また有機酸の結晶を分離した後の液を溶離剤として循環使用して効率的に有機酸を回収する場合には少ない溶離剤を用いて溶離液に多くの有機酸を溶解させるのが望ましい。従って接触温度は高い方が好ましい。

この最適な温度は有機酸の種類及び塩基性イオン交換樹脂に吸着された有機酸の量、溶離液の種類、濃度等によって変わるので、適宜予備実験により設定することが出来るが、通常約40~90での温度において実施される。

この温度は溶離剤を加熱および/またはイオ

ン交換樹脂の入っている容器を外部から加熱することによって達せられる。

接触時間も特に制限されるものではない。

接触方法も特に制限されるものではなく、例えば有機酸を吸着した塩基性イオン交換樹脂を充填した塔中へ溶離剤を濃液する方法、溶離剤の中へ有機酸を吸着した塩基性イオン交換樹脂を浸漬し、次いで濾過分離する方法等が採用される。一般には溶離時の有機酸の析出による目詰まり防止の為に有機酸を吸着した塩基性イオン交換樹脂を充填した塔中へ、溶離剤を上向流で濃液する方法が好ましく用いられる。

塩基性イオン交換樹脂に吸着した有機酸は上記の如き方法で溶離を行うことが出来るが、この時に用いる溶離剤は溶離液中の有機酸濃度の低い場合には溶離工程の溶離液をそのまま、または溶離工程の溶離液から大部分の有機酸を分離回収後の液の全部または一部を、溶離剤の全部または一部として用いることにより溶離費用の低減と廃水負荷の低減が可能となる。更に溶

離液から有機酸の結晶を生成させ、該結晶を分離回収する方法は、溶離液を静置、冷却処理または有機酸に対して貧溶性の溶媒を溶離剤に加えて有機酸の溶解度を低減せしめ、有機酸を結晶として析出せしめて該結晶を分離回収する方法、溶離液の一部または全量を濃縮せしめ有機酸を結晶として分離回収する方法等公知の方法が採用されるが、大量の有機酸を安価に回収する方法としては、溶離液を冷却処理する方法が好ましく採用される。

本発明方法の回収対象である常温で固体である有機酸は酸性域で溶解度が小さいために、溶離工程の溶離時に場合により一部が既に析出し、また溶離工程の溶離液を冷却することにより比較的容易に有機酸を析出させることができる。冷却方法は公知の技術を採用すればよい。冷却温度、冷却時間等は溶離液中の有機酸の種類、含量によって変わり、これは適宜予備実験を行うことによって設定することができる。溶離工程の溶離液の温度より約10℃以上に低く冷却

溶剤として有機酸を分離回収後の液を循環して使用し、高い温度で溶離することにより有機酸濃度の高い溶離液が得られるので、次の工程における有機酸の分離効率の向上につながる。

上記の方法により得た溶離液は次いで溶離液から有機酸を結晶として析出せしめ、該結晶を分離回収する工程（以下、分離工程と称する。）に付される。

溶離剤として硫酸を用いて溶離する方法を上記に詳述したが、塩基性イオン交換樹脂に吸着した有機酸は上記硫酸の代わりに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の塩基性化合物を用いても溶離は可能である。

この場合、有機酸の塩は水への溶解度が大きいために、硫酸を溶離剤として用いる時に懸念される有機酸の析出の問題は無くなるが、分離工程の溶離剤から冷却による有機酸の回収が困難となる。このためこの場合は前記溶離剤と同様の硫酸等により有機酸が遊離の状態で存在するようにpH調整をする必要がある。

すればよいが、通常約0～30℃に冷却される。

前記の析出した有機酸の結晶は濾過等により溶離液より分離回収される。

上記の如き方法により、分離回収した有機酸の結晶はそのまま、または必要に応じて再結晶等により精製を行い、さらに必要に応じて乾燥することにより有機酸のそれぞれの用途に供される。

溶離液より有機酸を結晶として分離回収した後の硫酸溶離液は、溶離工程で用いた溶離液とほぼ同濃度及び同等量の硫酸を含有し、また溶解度相当の有機酸を含有するため、濃度調整を行った後溶離工程の溶離剤として再使用するのが望ましい。不純物が蓄積しない範囲で循環再使用することにより、溶離剤の使用量および加熱、冷却のエネルギーが少なくてすみ、かつ廃水負荷が大幅に低減される。

有機酸を溶離した後の塩基性イオン交換樹脂はそのまま、または必要に応じて水または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の塩

蒸性水溶液で処理した後、再び有機酸回収用の塩基性イオン交換樹脂として繰り返し用いることができる。

〔発明の効果〕

本発明の有機酸を含有する溶液からの有機酸を回収方法は、公知の抽出法やエステル化法の如き複雑な操作を必要とせず、操作方法が簡単で分離回収時間も比較的短かく、簡単な設備で有機酸の回収が可能である。また単なる晶析法の如き晶析液中の有機酸のロス等の問題の少ない経済的に優れた方法であり、その工業的価値は極めて高い。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例 1

〔吸着工程〕

アジピン酸 240 g と ϵ -オキシカプロン酸 80 g を含有する pH 2.5、40℃ のシクロヘキサンの酸化によりシクロヘキサノンを経過

る工程の副生水 2 l とポリアルキレンポリアミノ基を有する市販の塩基性イオン交換樹脂であるスミカイオン® KA-890 (住友化学工業製) 1 l とを 40℃ で 30 分間接触処理させた後、樹脂を水 1 l で洗浄した。樹脂 1 l にアジピン酸が 239 g、 ϵ -オキシカプロン酸が 5 g が吸着していた。

〔分離工程〕

吸着工程でアジピン酸、 ϵ -オキシカプロン酸を吸着した塩基性イオン交換樹脂をカラムに充填し、塔底より溶離剤として 50℃ の 1 規定硫酸水溶液 5 l を 1 時間で還流したところ、第 1 表に示す様な結果を得た。

第 1 表

溶離液の還流量 (l)	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5
アジピン酸含量 (g)	99	104	28	7	1
ϵ -オキシカプロン酸含量 (g)	2	2	1	0	0

〔分離工程〕

溶離工程で得た溶離液を 20℃ まで冷却した

後、濾過し、濾過残渣を乾燥したところ、第 2 表に示す様な結果を得た。

第 2 表

溶離液の還流量 (l)	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5
濾過残渣					
得 量 (g)	50	55	0	0	0
アジピン酸含量 (g)	49	54	0	0	0
ϵ -オキシカプロン酸含量 (g)	0	0	0	0	0
濾 液					
得 量 (g)	0.95	0.96	0.97	0.99	0.99
アジピン酸含量 (g)	50	50	28	7	1
ϵ -オキシカプロン酸含量 (g)	2	2	1	0	0

実施例 2

実施例 1 と同様にして得た分離工程の濾液の全量約 5 l に硫酸 98 g を加えて硫酸濃度を 1 規定に調整したアジピン酸を 136 g と ϵ -オキシカプロン酸 5 g を含む液を溶離剤とし、実施例 1 と同様にして塩基性イオン交換樹脂に吸着させたアジピン酸の溶離を行った。得られた溶離液を 2℃ に冷却し、アジピン酸を析出させ濾過した。アジピン酸及び ϵ -オキシカプロ

ン酸の吸着量は各々実施例 1 と同一の 239 g と 3 g であり、溶離工程及び分離工程については第 3 表に示す様な結果を得た。

分離工程のアジピン酸の回収量は 230 g であり、濾液の再使用が可能であり、廃水系へのアジピン酸の流出等による損失は殆どなかった。

第 3 表

溶離液の還流量 (l)	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5
溶離工程					
アジピン酸含量 (g)	127	131	55	34	28
ϵ -オキシカプロン酸含量 (g)					
得 量 (g)	3	3	2	1	1
分離工程					
濾過残渣					
得 量 (g)	98	103	25	4	0
アジピン酸含量 (g)	97	101	25	4	0
ϵ -オキシカプロン酸含量 (g)	0	0	0	0	0
濾 液					
得 量 (g)	0.97	0.97	0.98	0.99	0.99
アジピン酸含量 (g)	30	30	30	30	28
ϵ -オキシカプロン酸含量 (g)	3	3	2	1	1

比較例 1

実施例と同一のアジピン酸 240 g と ϵ -オ

キシカブロン酸80gを含有するpH2.5、40でのシクロヘキサンの酸化によるシクロヘキサノンを製造する工程の副生水24の各々を、20℃と2℃に冷却して濾過乾燥したところ、アジピン酸の結晶が各々94gと136g回収された。

また濾液の廃水系へのアジピン酸及びオキシカブロン酸の量は各々、40℃冷却の場合、148gと80g、2℃冷却の場合、104gと80gであった。

実施例3～6

実施例1のポリアルキレンポリアミノ基を有する市販の塩基性イオン交換樹脂を第4表に示すような市販の塩基性イオン交換樹脂に、溶解剤を4規定の硫酸に変え、溶解工程で得た溶解液を分離工程で2℃まで冷却した以外は実施例1と同様な方法でアジピン酸の回収を行ったところ第4表に示すような結果を得た。

第4表

実施例	3	4	5	6
樹脂の名称	旭化成工業 CR-20	旭化成工業 CR-20	旭化成工業 CR-20	旭化成工業 CR-20
樹脂の塩基性イオン交換容量	125	86	116	237
樹脂の官能基	4級アミノ基	4級アミノ基	4級アミノ基	4級アミノ基
アジピン酸の溶解量	47	36	39	8
溶解液の濃縮率	2~5	2~5	2~5	2~5
アジピン酸の回収率	117	81	111	231
アジピン酸の結晶量	45	34	36	6
母液量	64	28	58	181
アジピン酸の回収率	63	27	57	177
母液量	0	0	0	0
アジピン酸の回収率	1.96	1.97	1.97	1.94
母液量	54	54	54	54
アジピン酸の回収率	4.5	2	3.6	3

実施例7

(吸着工程)

エチレンジアミン四酢酸100g、塩化ナトリウム500gおよびエタノール10kgを含有するpH2で80℃の排水50ℓをポリアルキレンポリアミノ基を有する市販の塩基性イオン交換樹脂であるダイヤイオン・CR-20（三菱化成工業製）1ℓを充填した塔に通液し、接触処理した後、水2ℓを15分で洗い水洗した。樹脂1ℓにエチレンジアミン四酢酸の97gが吸着されていた。

(溶解工程)

吸着工程でエチレンジアミン四酢酸を吸着した塩基性イオン交換樹脂を充填したカラムの底から溶解剤として80℃の1規定硫酸水溶液10ℓを30分で通液したところ、エチレンジアミン四酢酸の結晶した溶解液10ℓを得た。

(分離工程)

溶解工程で得た溶解液10ℓを20℃まで冷却した後、濾過し、濾過残渣を乾燥したところ、

エチレンジアミン四酢酸80gを得た。

また濾液10ℓ中にはエチレンジアミン四酢酸が17g溶解していた。

比較例2

実施例3の吸着工程で用いたのと同じのエチレンジアミン四酢酸100gと塩化ナトリウム500gとエタノール10kgを含有するpH2で80℃の排水50ℓをそのまま20℃まで冷却したが、エチレンジアミン四酢酸の結晶は析出しなかった。

さらに5℃まで冷却し、8時間静置後、濾過し、濾過残渣を乾燥したところ、エチレンジアミン四酢酸35gを得た。

また濾液50ℓ中にはエチレンジアミン四酢酸が85g溶解していた。